

UME-127	資料の出典（資料名、著者、巻、号、頁など） 白鳥宣男、他：第 57 回材料と環境討論会、E-110、486～（2010）		本資料の 作成者名 梅村文夫.
整理番号	資料のタイトル フロン分解反応管における高温腐食事例とその解析（その 1）		
失敗事例のタイトル ハロゲン化水素ガス HF および HCl による激しい腐食			一次原因（材料要素） ハロゲン化腐食
機種 フロン分解反応装置	部品 フロン分解反応管	材料 オーステナイト系ステン鋼 (SUS310S)	概略の寸法 100A×4mmt×1750mm
損傷発生時の状況 地球温暖化ガスで、温暖化係数が大きいフロン(R-22：ハロクロフルオロカーボン、CHClF ₂)を過熱蒸気で分解する反応管(SUS310S)の出口近傍が極端に減肉し、2～2.5ヶ月で交換を余儀なくされている。1日7～8時間のバッチ運転であるので、実際の運転時間は最大で600時間となり、最大減肉部の腐食速度は約70mm/年となる。			
調査内容とその結果 反応管の設定温度は880℃で、入口ガスと出口ガスの組成、断面観察結果等は以下の通りであった。 入口ガス組成：CHClF ₂ ：16.7%、H ₂ O：33.4%、O ₂ ：9.9%、N ₂ ：40%（vol%） 出口ガス組成：HF：26.7%、HCl：13.3%、CO ₂ ：13.3%、H ₂ O：13.3%、O ₂ ：1.4%、N ₂ ：32%（vol%） 断面観察：全面腐食と孔食状の腐食が見られた。層状の腐食生成物が堆積しており、それらはFe ₂ O ₃ 、FeCrO ₄ 、NiFe ₂ O ₄ から形成されていた。金属表面に接する腐食生成物には、F、Cl、Oが存在していた。			
損傷発生のシナリオ R-22は、高温で分解してハロゲン化水素ガス HF および HCl を生成する。 $CHClF_2 + H_2O + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2HF + HCl$ 生成したハロゲン化水素ガス（HF、HCl）は高温（800℃以上）で、金属と反応して、金属塩化物、フッ化物を生成する。 $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ 、 $Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$ 、 $Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2$ 、 $Fe + 2HF \rightarrow FeF_2 + H_2$ 、 $Cr + 2HF \rightarrow CrF_2 + H_2$ 、 $Ni + 2HF \rightarrow NiF_2 + H_2$ Cr と Fe のハロゲンガスとの反応性はNiより高い。反応管出口側では、ハロゲン化水素ガス濃度が高くなるので、腐食速度が速くなった。			
対策（損傷発生時にとられた対策あるいは現在とるべきと考えられる対策） 腐食による減肉深さは、時間経過に対して直線的に進むことが分かっているので、肉厚測定を定期的に行い、適切なタイミングで分解反応管を交換している。なお、管出口側で減肉が激しいので、入口と出口を反転して使用することにより、管の寿命を2倍にしている。 金属材料の組成は、フロンガスの分解効率に大きく影響を及ぼす（備考）。ガスの分解効率と反応管の耐食性（寿命）の観点から、最適化できる材料選定が今後必要である。候補材としては、ハロゲン化水素ガスに対してより耐食性の高いNi基合金（例えば、Inconel600、HastelloyC-22等）が考えられる。			
教訓 高温でフロンを分解すると、金属に対して腐食性の高いハロゲン化水素ガス（HF、HCl）が生成される。			
備考 Fe、Cr、Niは、フロンの分解反応の触媒として働き、接触分解反応を促進する。			
主要因		教訓とすべき対象者	
チェックボックス		チェックボックス	
<input type="checkbox"/>	当時の技術レベルでは不可抗力	<input type="checkbox"/>	設計者
<input type="checkbox"/>	情報伝達不備・不足	<input type="checkbox"/>	製作者 / 建設担当者
<input type="checkbox"/>	担当者不勉強/教育不十分/意識不測	<input type="checkbox"/>	検査者
<input type="checkbox"/>	指示ミス	<input type="checkbox"/>	使用者
<input type="checkbox"/>	うっかり、ぼんやり	<input type="checkbox"/>	メンテナンス者
<input type="checkbox"/>	その他	<input type="checkbox"/>	その他

2 ページ以降に写真、図表等を添付してください